

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-218704

(43)Date of publication of application : 12.09.1988

(51)Int.Cl.

C08F 4/72

C08F 8/00

(21)Application number : 62-052599

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 06.03.1987

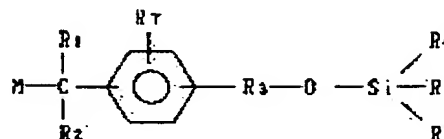
(72)Inventor : OHATA MASATOSHI
TSUTSUI KOICHI
IKEDA SHOJI
FUJIMOTO TERUO
KAZAMA TAKEO

(54) PRODUCTION OF TELECHELIC POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polymer having narrow molecular weight distribution and useful for paint, using a wide variety of monomers as raw material and minimizing the lowering of the introduction rate of functional group to polymer chain terminal, by carrying out anionic polymerization of an anionic polymerizable monomer in the presence of a specific anionic polymerization initiator.

CONSTITUTION: A telechelic polymer having a number-average molecular weight of preferably 500W10,000,000 is produced by carrying out anionic polymerization of one or more anionic polymerizable monomers [e.g. styrene and (meth) acrylonitrile] in the presence of a novel anionic polymerization initiator of formula (R1, R2 and R4WR7 are 1W10C alkylene; R7 may be H; R3 is 1W10C alkylene; M is group Ia metal element) [e.g. o-, m- or p-(2-trimethylsiloxyethyl) cumene potassium or cesium compound] and, if necessary, reacting the resultant polymer with reagent capable of introducing a functional group with a crosslinking group at a growing terminal of polymer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Japanese Patent Office

Published Unexamined Patent Application SHO 63-218704

Laid-open: September 12, 1988

Request for examination: Not yet made; Number of inventions: 1

Title of invention:	A method for manufacturing telechelic polymer	
Patent application:	SHO 62-52599	
Application filed:	March 6, 1987	
Inventor:	Masatoshi Ohata	Nippon Paint Co., Ltd. 19-17, Ikedanaka-cho, Neyagawa-shi, Osaka
Inventor:	Koichi Tsutsui	Nippon Paint Co., Ltd. 19-17, Ikedanaka-cho, Neyagawa-shi, Osaka
Inventor:	Shoji Ikeda	Nippon Paint Co., Ltd. 19-17, Ikedanaka-cho, Neyagawa-shi, Osaka
Inventor:	Teruo Fujimoto	Nagaoka Jutaku 1-505, 1-4-8, Gakko-cho, Nagaoka-shi, Niigata
Inventor:	Takeo Kazama	2-3-10, Nakanuki-cho, Nagaoka-shi, Niigata
Applicant:	Nippon Paint Co., Ltd.	1-2, Ohyodokita 2-chome, Ohyodo-ku, Osaka-shi, Osaka
Agent:	Michio Akaoka, Patent attorney	

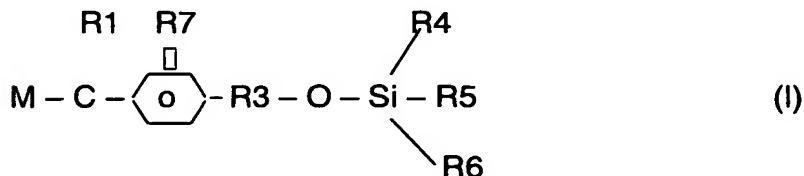
SPECIFICATION

1. Title of Invention

A method for manufacturing telechelic polymer

2. Claims

- (1) A method for manufacturing telechelic polymer which comprises the step of the anionic polymerization of at least one kind of anion-polymerizable monomer in the presence of an anion polymerization initiator that can be expressed by the following general formula:



(where R1, R2 and R4 to R7 represent a straight-chain or branched alkylene group having 1 to 10 carbon atoms, R3 represents a straight-chain or branched alkylene group having 1 to 10 carbon atoms, R7 may be hydrogen, and M represents a metal element of the Ia group).

- (2) A method as claimed in Claim (1) above wherein the anionic polymerization initiator is a potassium or cesium compound of o-, m- or p-(2-trimethylsiloxyethyl)cumene, o-, m- or p-(2-triethylsiloxyethyl)cumene, o-, m- or p-(2-trimethylsiloxypropyl)cumene, or o-, m- or p-(2-triethylsiloxypropyl)cumene.
- (3) A method as claimed in Claim (1) or (2) above wherein the anion-polymerizable monomer is selected from styrene and its derivative, diene compound, (metha)acrylate ester and (metha)acrylonitrile.
- (4) A method as claimed in any one of Claims (1) to (3) above which comprises the step of allowing a reagent to react which is cable of introducing a functional group that can react with a crosslinking agent directly or via a divalent organic group into the propagation species of the said polymer obtained by anionic polymerization.
- (5) A method as claimed in any one of Claims (1) to (3) which comprises the step of obtaining macromonomer by allowing a reagent to react which is cable of introducing a vinyl group or vinylidene group that can be polymerized radically or ionically into the propagation species of the said polymer obtained by anionic polymerization.
- (6) A method as claimed in any one of Claims (1) to (5) above wherein the number-average molecular weight of the telechelic polymer is 500 to 10,000,000.

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-218704

⑬ Int. Cl.

C 08 F 4/72
8/00

識別記号

ME Z
MF V

庁内整理番号

7167-4J
7167-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 テレキリッフポリマーの製造方法

⑯ 特 願 昭62-52599

⑰ 出 願 昭62(1987)3月6日

⑱ 発 明 者 大 畑 正 敏 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社
内
⑱ 発 明 者 筒 井 晃 一 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社
内
⑱ 発 明 者 池 田 承 治 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社
内
⑱ 発 明 者 藤 本 輝 雄 新潟県長岡市学校町1-4-8 長岡住宅1-505
⑱ 発 明 者 風 間 武 雄 新潟県長岡市中貫町2-3-10
⑲ 出 願 人 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市大淀区大淀北2丁目1番2号
⑳ 代 理 人 弁理士 赤岡 迪夫

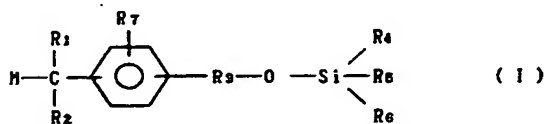
明 細 書

1. 発明の名称

テレキリッフポリマーの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



(式中、R₁、R₂およびR₄～R₇は炭素数1～10の直鎖もしくは分岐アルキレン基、R₃は炭素数1～10の直鎖もしくは分岐アルキレン基、R₇は水素であってもよく、HはⅠa族の金属元素を意味する。)で表されるアニオン重合開始剤の存在下、少なくとも1種のアニオン重合可能な単量体をアニオン重合する工程を含んでいるテレキリッフポリマーの製造方法。

(2) 一般式(1)のアニオン重合開始剤が、o-, m-もしくはp-(2-トリメチルシロキシエチル)クメン、o-, m-もしくはp-(2-トリメチルシロキシプロピル)クメン、またはo-, m-もしくはp-(2-トリエチルシロキシプロピル)クメンのカリウムまたはセシウム化合物である第1項の方法。

ル)クメン、o-, m-もしくはp-(2-トリエチルシロキシエチル)クメン、o-, m-もしくはp-(2-トリメチルシロキシプロピル)クメン、またはo-, m-もしくはp-(2-トリエチルシロキシプロピル)クメンのカリウムまたはセシウム化合物である第1項の方法。

(3) アニオン重合可能な単量体がスチレンおよびその誘導体、ジエン化合物、(メタ)アクリル酸エステルまたは(メタ)アクリロニトリルから選ばれる第1項または第2項の方法。

(4) アニオン重合によって得られた前記重合体に、その成長末端へ直接または二箇の有機基を介して架橋剤と反応し得る官能基を導入し得る試薬を反応させる工程を含む第1項ないし第3項のいずれかの方法。

(5) アニオン重合によって得られた前記重合体に、その成長末端へラジカル重合もしくはイオン重合し得るビニル基もしくはビニリデン基を導入し得る試薬を反応させ、マクロモノマーを得る工程を含む第1項ないし第3項のいずれかの方法。

- (6) テレキリップポリマーの数平均分子量が 500～10,000,000である第1項ないし第5項のいずれかの方法。

3. 発明の詳細な説明

背景技術および課題

本発明は、新規なアニオン重合開始剤を用いるテレキリップポリマーの製造法に関する。

近年塗料用基体樹脂分野において、ハイソリッド化が強く要請されている。周知のように、ハイソリッド化のためには基体樹脂が高濃度において塗装可能な粘度を保つように低分子量化する必要がある。しかし既存の技術による基体樹脂の低分子量化は、i) 分子量分布が広いため闊雲な低分子量化は極端な低分子量化分の生成の原因となり、塗装作業性、塗膜物性に悪影響を及ぼす、ii) 塗膜中の末端自由鎖の増加に伴い、望ましい塗膜物性が得られない、等の欠点を有する。

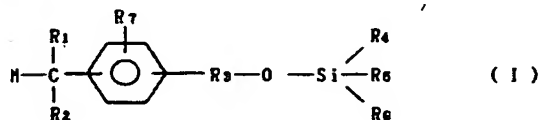
そこで、分子量分布が狭く、分子鎖の両端に官能基を有するいわゆるテレキリップポリマーは、極端な低分子量化分が存在せず、その架橋体中には

の低下を最小限にとどめ、広範囲な単量体を使用して特殊な触媒を必要とせず、分子量分布の狭いテレキリップポリマーおよびマクロモノマーの製造方法を提供することを課題とする。

本発明の概要

本発明の課題は、

一般式



(式中、R₁、R₂およびR₄～R₇は炭素数1～10の直鎖もしくは分岐アルキレン基、R₃は炭素数1～10の直鎖もしくは分岐アルキレン基、R₇は水素であってもよく、Hは1a族の金属元素を意味する。)で表されるアニオン重合開始剤の存在下、少なくとも1種のアニオン重合可能な単量体をアニオン重合せしめ、数平均分子量 500～10,000,000を有する重合体を得る工程を含んでいるテレキリップポリマーの製造方法を提供することによ

末端自由鎖がほとんど存在しないため、塗装作業性や塗膜物性を低下させることなく塗料のハイソリッド化を可能とする基体樹脂として非常に有望である。

これまで、テレキリップポリマーをナトリウムナフタレン等を用いて合成した例が数多く知られている。しかしながらこの方法は、分子内に2個の成長点を有するため、成長点の失活による末端に官能基を有しないポリマーの副生成物の生成が高くなり、単量体として(メタ)アクリル酸エステル類のような極性単量体を用いた場合その傾向が著しい。

また最近、官能基転位重合法を用いた(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル類のテレキリップポリマーの合成方法が注目を浴びている。しかしながら、この方法は使用し得る単量体が限られる上、特殊な開始剤と触媒を必要としそれらの精製が非常に難しいところに欠点を有する。

本発明は、ポリマー鎖末端への官能基の導入率

される。

前記アニオン重合によって得られた重合体はその成長末端へ、直接または二箇の有機基を介して架橋剤と反応し得る官能基を導入して架橋性の重合体とすることができ、またラジカル重合もしくはイオン重合し得るビニル基もしくはビニリデン基を導入し、マクロモノマーを得ることができる。

詳細な議論

一般式(1)で示される、官能基を保護したアニオン重合開始剤の具体例としては、o-, m-, またはp-(2-トリメチルシロキシエチル)クミルカリウム、o-, m-, またはp-(2-トリメチルシロキシエチル)クミルセシウム、o-, m-, またはp-(2-トリエチルシロキシエチル)クミルカリウム、o-, m-, またはp-(2-トリエチルシロキシエチル)クミルセシウム、o-, m-, またはp-(2-トリメチルシロキシプロピル)クミルカリウム、o-, m-, またはp-(2-トリメ

チルシロキシプロピル)クミルセシウム、*o*-、*m*-、または*p*- (2-トリエチルシロキシプロピル)クミルカリウム、*o*-、*m*-、または*p*- (2-トリエチルシロキシプロピル)クミルセシウム等が挙げられる。

該開始剤は溶解性の面から、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサジエチルエーテル等の極性溶媒の溶液とした方が好ましい。

また、該開始剤で重合し得る単量体の具体例としては、スチレン、*o*-、*m*-または*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*o*-、*m*-または*p*-エチルスチレン、*o*-、*m*-または*p*-プロピルスチレン、*o*-、*m*-または*p*-ブチルスチレン、*o*-、*m*-または*p*-ヘキシルスチレン等のスチレン誘導体、1,3-ブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、3,4-ジメチル-1,3-ペンタジエン、3,4-ジメチル-1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、フェニル-1,3-ブタジエン、2-tertブチル-

1,3-ブタジエン等のジエン類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸*i*-ブチル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル等の(メタ)アクリル酸エステル類、および(メタ)アクリロニトリルが挙げられる。

重合は重合反応に対して不活性な溶媒中で行うのが一般的である。使用し得る溶媒の具体例としては、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類が挙げられる。また溶媒はこれらのうち二種以上混合して用いることができる。さらに重合濃度には特に制限はないが5~30%で行われるのが一般的である。

重合温度は-100℃から80℃の温度範囲内で任意に選択することができるが、溶媒との副反応、開始反応速度の低下、成長速度の増加等の間

題で使用する溶媒および単量体の組合せにより、それぞれ上記温度範囲内で好ましい温度範囲が存在する。一般的に単量体として(メタ)アクリル酸エステル類を用いる場合及び、エーテル類のような極性溶媒を用いる場合は前記温度範囲の内でも低温側が好ましく、芳香族炭化水素類のような無極性溶媒を用いる場合は、前記温度範囲内でも高温側が好ましい。

重合雰囲気は、不活性ガス雰囲気下、減圧下、好ましくは高真空下において行われ、重合時間は使用する単量体、溶媒、重合温度、重合濃度、得られる重合体の分子量に依り、1分ないし72時間が採用される。

また、(メタ)アクリル酸エステル類等の極性モノマーと重合する場合、成長末端の対カチオンに対応するアルカリ金属アルコキシドを共存させることにより、重合系の粘度および生成するポリマーのタクティシティーを調節することができる。

得られる重合体の数平均分子量は使用する開始剤量と単量体の量の比を変えることにより制御す

ることができる。

また、該開始剤により、公知のアニオンリビング重合法を用いてランダム共重合体およびブロック共重合体も製造することができる。

かくして得られた重合体の成長末端は“リビング”であるため、メタノールのようなプロトン性溶媒を添加するとトリアルキルシロキシ末端の重合体を得られ、また適当な外部試薬との反応により重合体の成長末端側に水酸基、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基、スルホニル基、ハロゲン、ビニル基、ビニリデン基等の官能基を導入し、両末端に官能基を有する重合体、いわゆるテレキリッポリマーもしくは末端にトリアルキルシロキシ基を有するマクロモノマーが得られる。

ポリマーの末端へ水酸基を導入するための外部試薬の具体例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、クロラル、プロピオンアルデヒド、イソブチルアルデヒド、*n*-バレルアルデヒド、イソバレルアルデヒド

ド、*n*-カプロアルデヒド、*n*-ヘプタアルデヒド、ステアリルアルデヒド等のアルデヒド類、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン類、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、トリメチレンオキシド、ブチレンオキシド、ペンチレンオキシド、シクロヘキシレンオキシド、スチレンオキシド等のアルキレンオキシド類およびその誘導体、および酸素が挙げられる。

ポリマーの末端へカルボキシ基を導入するための外部試薬としては二酸化炭素が挙げられる。

ポリマーの末端へハロゲンを導入するための外部試薬としては、塩素、臭素、ビスプロモメチルエーテル、ビスクロロメチルエーテル等が挙げられる。

ポリマーの末端へアミノ基を導入するための外部試薬としては、エチレンジイミン、プロピレンジイミン、シクロヘキセニイミン等のイミンが挙げられる。

ポリマーの末端にビニル基もしくはビニリデン基を導入するための外部試薬としては、ビニルベ

ンジルクロライド、ナトリウム-*p*-ビニルフェノキシド等が挙げられる。

その他、ポリマーの末端へは、例えば二硫化炭素、エチレンスルフィド、プロピレンスルフィド、イオウ等によってメルカプト基を、塩化スルフリル等によりスルホニル基を、エピクロロヒドリン等によりエポキシ基等の官能基を導入することができる。

かくして本発明により、片末端にトリアルキルシロキシ基を有する重合体もしくは他の一端に各種の官能基を持った新規なテレキリフポリマーが得られる。これら重合体のトリアルキルシロキシ基は水もしくは希酸の存在下で、トリアルキルシリル基が脱離し、水酸基となり架橋に携わることができる。

また本発明により、水もしくは希酸の存在下でトリアルキルシリル基を脱離し得るトリアルキルシロキシ基を末端に有するマクロモノマーが得られる。

生成した本発明のテレキリフポリマーは、分

子量分布が比較的狭く、両末端に官能基を有するため極端な低分子量が存在せず、その架橋体中には末端自由鎖がほとんど存在しないことから、塗膜物性を向上させ、塗装作業性を低下させることなく塗料のハイソリッド化を可能とする基体樹脂として非常に有用である。

また、生成した本発明のマクロモノマーは末端の水酸基をトリアルキルシリル基で保護しているため、ラジカル重合ばかりでなくイオン重合も可能であり、得られるグラフトポリマーの枝ポリマーの末端のトリアルキルシリル基は、水または希酸で脱離できるため枝ポリマーの末端に水酸基を有する多官能グラフトポリマーを合成することができる。

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお実施例中の開始剤の合成反応はGC, ¹H-NMR, IR, ¹³C-NMRにより追跡した。また実施例中のポリマーの諸物性は次の方法で測定を行った。

ポリマーの分子量および分子量分布は示差屈折

計、紫外分光光度計およびレーザー小角散乱計を有するGPC、浸透圧オスモメトリー、蒸気圧オスモメトリーを用いて求めた。またポリマーの組成は¹H-NMR, ¹³C-NMR, 上記GPCを用いて測定した。

一方末端の官能基の定量は、¹H-NMR, ¹³C-NMR, 紫外分光光度計、水酸化カリウムによる滴定、ASTM E222-66法、Zerewitino法を用いて行った。

開始剤の合成例 (*p*-(2-トリメチルシロキシエチル)クミルカリウムの合成)

還流冷却器と攪拌器を備えた500mlの三ツ口フラスコに

-プロモ- α -メチルスチレン197g (1 mol)とメタノール160g (1 mol)を入れ、約0.50Mの濃硫酸の存在下約8時間還流した後エーテル抽出を行い、蒸溜し、*p*-プロモ- α -クミルアルコールメチルエーテル(BCME)108gを得る。(b.p. 80~82°C/1 mmHg, 収率55%)

次に高真空下において、ガラスフィルターを備えた500mlのガラスフラスコにBCMEに対し二倍モル以上のリチウムワイヤーとジメチルエー

テルを入れた後 BCM E を入れ、室温で約 1 時間反応させる。エーテルを蒸溜除去した後トルエン溶液とし、沈殿した臭化リチウムをガラスフィルターで除去し、出発物質に対応するリチウム化合物 (Li C M E) / トルエン溶液を得る。

さらに高真空下で Li C M E と等モルのエチレンオキサイドを加え、0℃で 1 時間攪拌後トリメチルクロルシランを Li C M E に対し等モル加え室温で 1 時間反応させ、沈殿した塩化リチウムを除去し、真空蒸溜を行った後 p - (2 - トリメチルシロキシエチル) - α - クミルアルコールメチルエーテル (S E C E) を得る。(収率 90%)

次に高真空下においてナトリウム・カリウム合金 / T H F 溶液に S E C E を加え、室温で 3 時間反応後沈殿物をガラスフィルターで除去し、目的物である p - (2 - トリメチルシロキシエチル) クミルカリウム (S E C · K) T H F 溶液 (0.20 N) を得る。

実施例 1

高真空下ブレイクシール法を用い、 α - メチル

スチレンテトラマージナトリウム塩 T H F 溶液 (α - MeSt · Na) で重合装置内を充分洗浄後、回収容器に回収し切り離した。次に α - MeSt · Na で充分脱水精製した T H F 300 ml と S E C · K 11.0 ml (0.056 N ; 6.2×10^{-4} mol) を加え、-78℃に保った後、常法により充分精製したスチレン T H F 溶液 (スチレン 0.19 mol) を加え重合を開始させた。1 時間反応後、エチレンオキサイドを 4.2 ml (8.5×10^{-2} mol) 加え開封し、生成物を大量のメタノールに注ぎポリマーを得た。

得られたポリマーは数平均分子量 \overline{M}_n が 3.4×10^4 で分子量分布 $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.1$ となり、仕込み量より計算される数平均分子量 M_k ($M_k = 3.2 \times 10^4$) とほぼ一致した。また得られたポリマーのファンクショナルリティー \overline{F}_n は 1.9 となった。

実施例 2

高真空下ブレイクシール法を用い、重合装置とジフェニルエチレンナトリウム塩ベンゼン溶液 (D P E · Li) で実施例 1 と同様に洗浄した後、常法により充分脱水精製したベンゼン 350 ml と S

E C · K 9.8 ml (0.056 N ; 5.5×10^{-4} mol) を加えた。室温に保った後常法により充分脱水精製したブタジエン 27.7 ml (0.33 mol) を加え重合と開始させた。24 時間反応後二酸化炭素を加え開封し、生成物を大量のメタノールに注ぎポリマーを得た。

得られたポリマーは $\overline{M}_n = 3.5 \times 10^4$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.2$, $M_k = 3.3 \times 10^4$ となり、カルボキシル基の \overline{F}_n は 1.0 となった。

実施例 3

高真空下ブレイクシール法を用い、実施例 2 と同様に重合装置内を D P E · Li で洗浄後、常法により充分脱水精製したトルエン 500 ml と S E C · K 10.2 ml (0.20 N ; 2.0×10^{-3} mol) を加え -78℃に保った。次に常法により脱水精製したメチルメタクリレート 31.0 ml (0.29 mol) を加え 2 時間反応後、エチレンオキサイド 8.0 ml (0.16 mol) 加え開封し、大量のメタノールに生成物を注ぎポリマーを得た。

得られたポリマーは $\overline{M}_n = 1.5 \times 10^4$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n$

= 1.2 , $M_k = 1.4 \times 10^4$, $\overline{F}_n = 1.9$ となった。

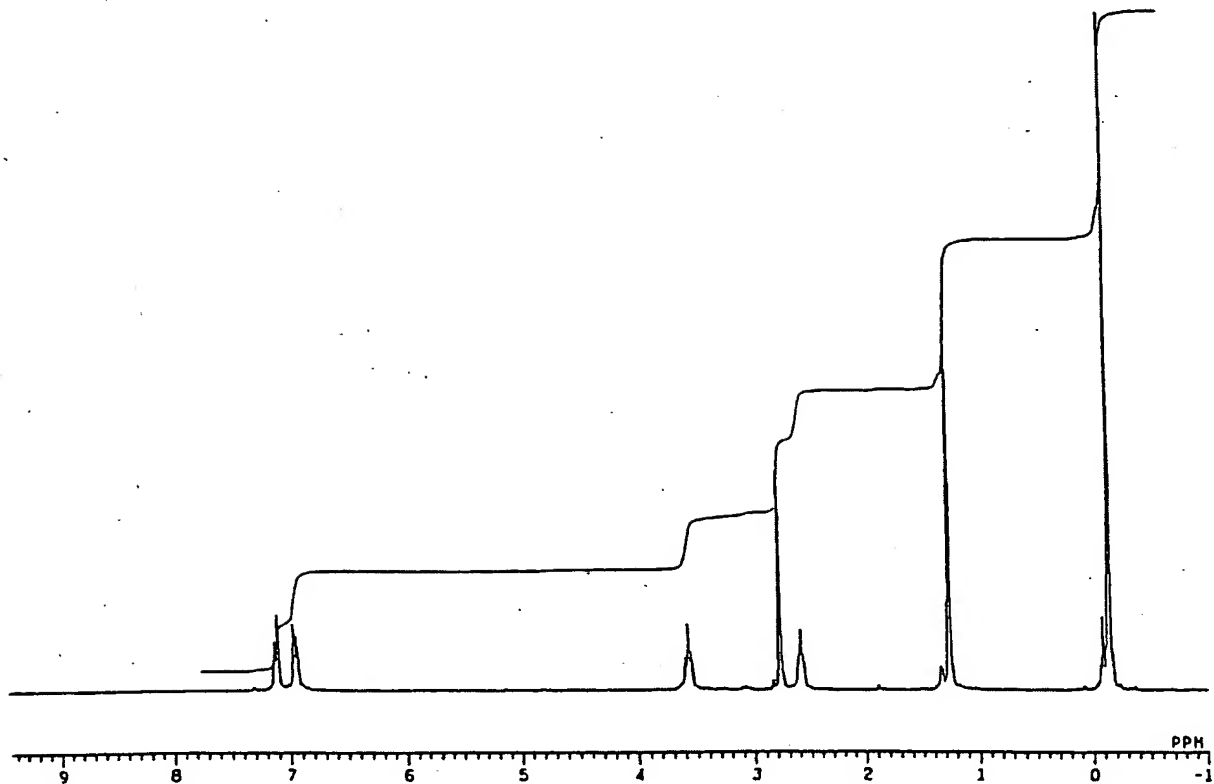
4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の開始剤の前駆体である p - (2 - トリメチルシロキシエチル) - α - クミルアルコールメチルエーテルの ^1H - NMR スペクトルである。

特許出願人 日本ペイント株式会社

代理人 弁理士 赤岡 通夫





手続補正書

補正の内容

昭和62年4月9日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第052599号

2. 発明の名称

テレキリックポリマーの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 日本ペイント株式会社

方式
審査

4. 代理人

住所 大阪市東区淡路町2丁目40番地4
弘栄ビル

氏名 (6036) 弁理士 赤岡 進

5. 補正指令書の日付

自 発

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象

願書、発明の名称、特許請求の範囲、

発明の詳細な説明

8. 補正の内容

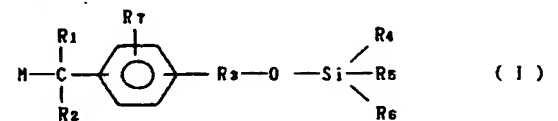
別紙のとおり

1. 発明の名称を、

「テレキリックポリマーの製造方法」に訂正する。

2. 特許請求の範囲を以下のように訂正する。

「(1) 一般式



(式中、 R_1 、 R_2 および $R_4 \sim R_7$ は炭素数1～10の直鎖もしくは分岐アルキレン基、 R_3 は炭素数1～10の直鎖もしくは分岐アルキレン基、 R_7 は水素であってもよく、 H は1a族の金属元素を意味する。)で表されるアニオン重合開始剤の存在下、少なくとも1種のアニオン重合可能な単量体をアニオン重合する工程を含んでいるテレキリックポリマーの製造方法。

(2) 一般式(1)のアニオン重合開始剤が、 $o-$ 、 $m-$ もしくは $p-$ (2-トリメチルシロキシエチ



- ル) クメン、*o*-、*m*-もしくは*p*- (2-トリエチルシロキシエチル) クメン、*o*-、*m*-もしくは*p*- (2-トリメチルシロキシプロピル) クメン、または*o*-、*m*-もしくは*p*- (2-トリエチルシロキシプロピル) クメンのカリウムまたはセシウム化物である第1項の方法。
- (3) アニオン重合可能な単量体がスチレンおよびその誘導体、ジエン化合物、(メタ) アクリル酸エステルまたは(メタ) アクリロニトリルから選ばれる第1項または第2項の方法。
- (4) アニオン重合によって得られた前記重合体に、その成長末端へ直接または二価の有機基を介して架橋剤と反応し得る官能基を導入し得る試薬を反応させる工程を含む第1項ないし第3項のいずれかの方法。
- (5) アニオン重合によって得られた前記重合体に、その成長末端へラジカル重合もしくはイオン重合し得るビニル基もしくはビニリデン基を導入し得る試薬を反応させ、マクロモノマーを得る工程を含む第1項ないし第3項のいずれかの方法。
- (6) テレキリックポリマーの数平均分子量が500~10,000,000である第1項ないし第5項のいずれかの方法。」
3. 明細書第3頁第7行および19行、第4頁第5行および15行、第5頁第3行および下から2行ないし最終行、第10頁第13行、第12頁第11行および第20行の「テレキリック」とあるを、「テレキリック」に訂正する。
4. 同第14頁第12行目の「メタノール160g (1mol)」を「メタノール160g (5mol)」に訂正する。